

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 8月13日

出願番号
Application Number: 特願 2002-236009
[ST. 10/C]: [JP 2002-236009]

出願人
Applicant(s): コダックポリクロームグラフィックス株式会社

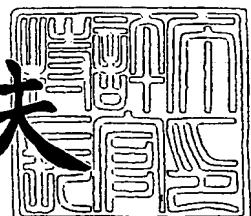
REC'D 03.OCT 2003
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 KPG-1192
【提出日】 平成14年 8月13日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03F 7/00 503
 G03F 7/004 501
【発明の名称】 ネガ型感光性組成物およびネガ型感光性平版印刷版
【請求項の数】 3
【発明者】
 【住所又は居所】 群馬県邑楽郡千代田町大字昭和1番地 コダックポリクロームグラフィックス株式会社 群馬工場内
 【氏名】 宮本 靖
【発明者】
 【住所又は居所】 群馬県邑楽郡千代田町大字昭和1番地 コダックポリクロームグラフィックス株式会社 群馬工場内
 【氏名】 早川 英次
【特許出願人】
 【識別番号】 399053623
 【氏名又は名称】 コダックポリクロームグラフィックス株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100064908
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 志賀 正武
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108578
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909822

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ネガ型感光性組成物およびネガ型感光性平版印刷版

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) アルカリ可溶性樹脂、(b) 酸により架橋反応を起こす化合物、(c) 熱により酸を発生する化合物、および(d) 光熱変換剤を含有し、

前記(c) 熱により酸を発生する化合物が、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩であることを特徴とするネガ型感光性組成物。

【請求項2】 前記分子中にスルホン酸基を有する酸性染料が、分子中の炭素数が21以上ものであることを特徴とする請求項1記載のネガ型感光性組成物。

【請求項3】 支持体表面に、請求項1または請求項2記載のネガ型感光性組成物からなる感光層が設けられていることを特徴とするネガ型感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ネガ型感光性組成物、およびオフセット印刷分野で使用されるネガ型感光性平版印刷版に関し、特に、コンピューター等によるデジタル信号からレーザーにより直接製版できる、いわゆるコンピューター・トゥ・プレート(CTP)版として用いられるネガ型感光性平版印刷版、およびこのような平版印刷版の感光層に好適に用いられるネガ型感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピュータ画像処理技術の進歩に伴い、デジタル信号に対応した光照射により直接感光層に画像を書き込む方法が開発されている。本システムを平版印刷版に利用し、銀塩マスクフィルムへの出力を行わずに、直接、感光性平版印刷版に画像を形成するコンピューター・トゥ・プレート(CTP)システムが注目されている。光照射の光源として、近赤外または赤外領域に最大強度を有する高

出力レーザーを用いるCTPシステムは、短時間の露光で高解像度の画像が得られること、そのシステムに用いる感光性平版印刷版が明室での取り扱いが可能であること、などの利点を有している。特に、波長760nm～1200nmの赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザーは、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになってきている。

【0003】

このような赤外線を放射する固体レーザーまたは半導体レーザーを用いて画像を形成することが可能なネガ型感光性組成物としては、アルカリ可溶性樹脂（ノボラック樹脂等）、酸により架橋反応を起こす化合物（レゾール樹脂等の酸架橋剤）、熱により酸を発生する化合物（酸発生剤）、および光熱変換剤（染料、顔料等の赤外線吸収剤）からなるものが、特開平7-20629号公報に提案されている。

【0004】

このネガ型感光性組成物においては、以下のようにしてネガ型の画像が形成されるとされている。まず、固体レーザーまたは半導体レーザーから放射される赤外線が、光熱変換剤によって熱に変換される。この熱により酸発生剤から酸が発生する。次いで、現像前のプレヒート（加熱）を行うと、酸の触媒作用により酸架橋剤がアルカリ可溶性樹脂と、または酸架橋剤同士が架橋反応を起こすことによりアルカリ現像液に不溶化する。これにより、ネガ型の画像が形成される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このネガ型感光性組成物は、保存安定性が悪く、このネガ型感光性組成物を用いた感光性平版印刷版を、高温高湿下で保存した後、この感光性平版印刷版に画像を形成し、これを現像した後印刷を行うと、現像不良のために非画像部に汚れが発生するという問題があった。

保存安定性が改良された感光性平版印刷版としては、酸発生剤としてスルホン酸を対イオンとするオニウム塩化合物を用いたものが、特開平10-39509号公報に開示され、酸発生剤として特定のヨードニウムイオンのスルホン酸塩を用いたものが、特開平11-84654号公報に開示されている。しかしながら

、これら感光性平版印刷版の保存安定性は、いまだ不十分であった。

【0006】

また、ネガ型感光性組成物に含まれる光熱変換剤が、露光時にアブレーション（感光性組成物成分、特に酸発生剤の熱飛散現象）を増加させるという問題があった。このアブレーションは、固体レーザー、半導体レーザー等の光源の汚染の原因となるため、抑制されることが望まれている。

【0007】

また、ネガ型感光性組成物を感光層に用いた感光性平版印刷版においては、酸発生剤から発生する酸により感光層のpHが変化し、光熱変換剤とは異なる目的で別途添加された塩基性染料が色調変化を起こすことにより、感光性平版印刷版の感光層の露光部分と未露光部分との間に色差が生じ、露光された画像を視認することができる。しかしながら、従来の感光性平版印刷版においては、感光層の露光部分と未露光部分の色差が小さく、露光された画像を視認しにくい（露光時の可視画像性の低下）という問題があった。

【0008】

よって、本発明の目的は、保存安定性に優れ、露光時のアブレーションを抑制でき、露光時の可視画像性の良好な塗膜を得ることができるネガ型感光性組成物、およびコンピュータ等のデジタル信号からレーザーを用いて直接製版でき、保存安定性に優れ、露光時のアブレーションを抑制でき、露光時の可視画像性の良好なネガ型感光性平版印刷版を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明のネガ型感光性組成物は、（a）アルカリ可溶性樹脂、（b）酸により架橋反応を起こす化合物、（c）熱により酸を発生する化合物、および（d）光熱変換剤を含有し、前記（c）熱により酸を発生する化合物が、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩であることを特徴とするものである。

【0010】

また、前記分子中にスルホン酸基を有する酸性染料は、分子中の炭素数が21

以上のものであることが望ましい。

また、本発明のネガ型感光性平版印刷版は、支持体表面に、本発明のネガ型感光性組成物からなる感光層が設けられていることを特徴とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的に説明する。

＜ネガ型感光性組成物＞

(a) アルカリ可溶性樹脂とは、水不溶でアルカリ性水溶液に可溶のバインダー樹脂をいい、具体的には、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、ホスホン基、活性イミノ基、N-スルホニルアミド基などのアルカリ可溶性基を有する樹脂である。

【0012】

このような (a) アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共縮合樹脂等のノボラック樹脂類またはレゾール樹脂類；ポリヒドロキシスチレン；ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン；N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、ハイドロキノンモノメタクリレート、N-(スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-フェニルスルホニルメタクリルアミド、N-フェニルスルホニルマレイミド、アクリル酸、メタクリル酸等の酸性基を有するモノマーを1種以上含有するアクリル系樹脂；活性メチレン基含有樹脂；尿素結合含有樹脂等のビニル重合系樹脂；N-スルホニルアミド基、N-スルホニルウレイド基、N-アミノスルホニルアミド基を有するポリウレタン樹脂；活性イミノ基含有ポリウレタン樹脂等のポリウレタン樹脂；ポリヒドロキシポリアミド等のポリアミド樹脂類；フェノール性水酸基を有するポリエステル樹脂等のポリエステル樹脂類などが挙げられる。

【0013】

これらの中でも、広い現像許容範囲が得られる点で、ノボラック樹脂が、好適に用いられる。

(a) アルカリ可溶性樹脂の使用量は、ネガ型感光性組成物の固形分に対して

40～95質量%の範囲が好ましい。また、必要に応じて、2種以上の（a）アルカリ可溶性樹脂を併用してもよい。

【0014】

（b）酸により架橋反応を起こす化合物は、後述の（c）熱により酸を発生する化合物から発生した酸の触媒作用によって、（a）アルカリ可溶性樹脂と、または（b）酸により架橋反応を起こす化合物と架橋し、（a）アルカリ可溶性樹脂や（b）酸により架橋反応を起こす化合物をアルカリ現像液に対して不溶化するものであれば、特に限定はされない。

このような（b）酸により架橋反応を起こす化合物としては、例えば、メチロール基、アルコシキメチル基、アセトキシメチル基等を少なくとも2つ有するアミノ化合物が挙げられる。具体的には、メトキシメチル化メラミン、ベンゾグアニン誘導体、グリコールウリル誘導体等のメラミン誘導体、尿素樹脂誘導体、レゾール樹脂などが挙げられる。

【0015】

これらの中でも、画像部・非画像部の現像液への溶解度や、コントラストが大きくなる点で、レゾール樹脂が、好適に用いられる。

（b）酸により架橋反応を起こす化合物の使用量は、ネガ型感光性組成物の固形分に対して5～70質量%の範囲が好ましい。また、必要に応じて、2種以上の（b）酸により架橋反応を起こす化合物を併用してもよい。

【0016】

本発明における（c）熱により酸を発生する化合物は、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩である。

ここで、酸性染料とは、分子中にスルホン酸基、カルボキシル基などの酸性基を有する色素酸からなる水性染料であり、通常、ナトリウム塩として使用されるものである。したがって、本発明における「分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩」とは、分子中にスルホン酸基を有する色素酸の塩であり、カチオンとして、ナトリウムイオンの代わりに、ジアゾニウムイオン、ヨードニウムイオン、スルホニウムイオン等を有するものである。

このような分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩は、分子中に

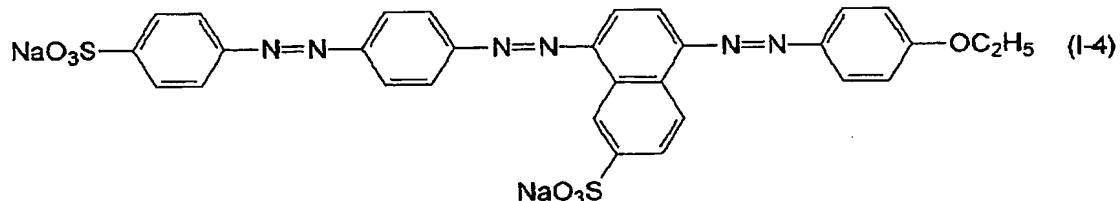
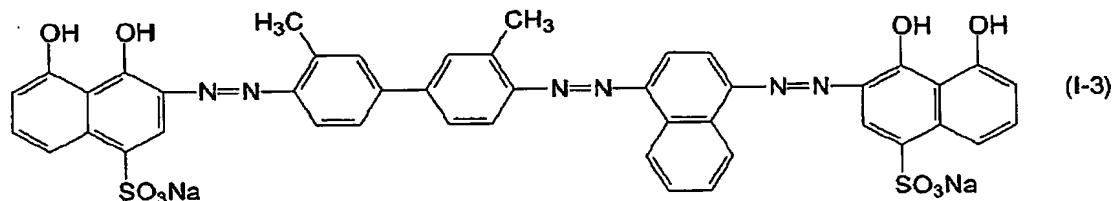
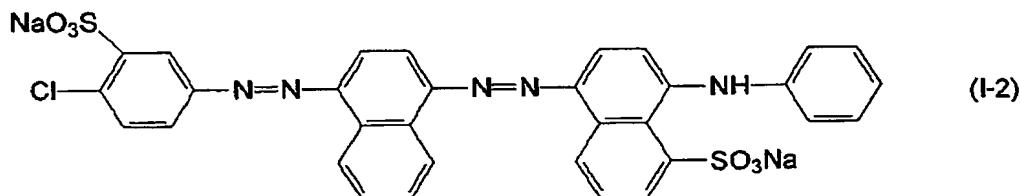
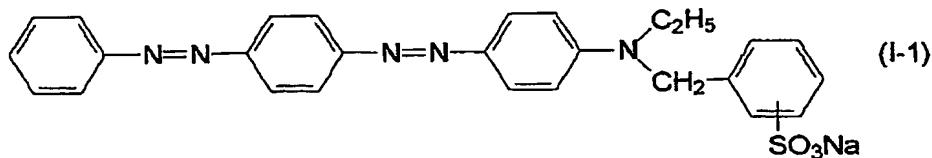
スルホン酸基を有する市販の酸性染料（主にナトリウム塩）と、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩等のオニウム塩化合物とを、水溶液の状態で混合し、生成した沈澱を濾過することにより得ることができる。

【0017】

分子中にスルホン酸基を有する市販の酸性染料としては、例えば、Acid Red 350（下記式（I-1））、Acid Blue 114（I-2）、Benzoin Indigo Blue（I-3）、Direct Brown 202（I-4）、Acid Green 5（I-5）、Food Green 2（I-5）、Acid Blue 34（I-6）、Acid Blue 90（I-7）、Acid Green 25（I-8）、Anthraquinone Green GX（I-9）、Acid Red 81（I-10）、Acid Blue 80（I-11）が代表的なものとして挙げられる。

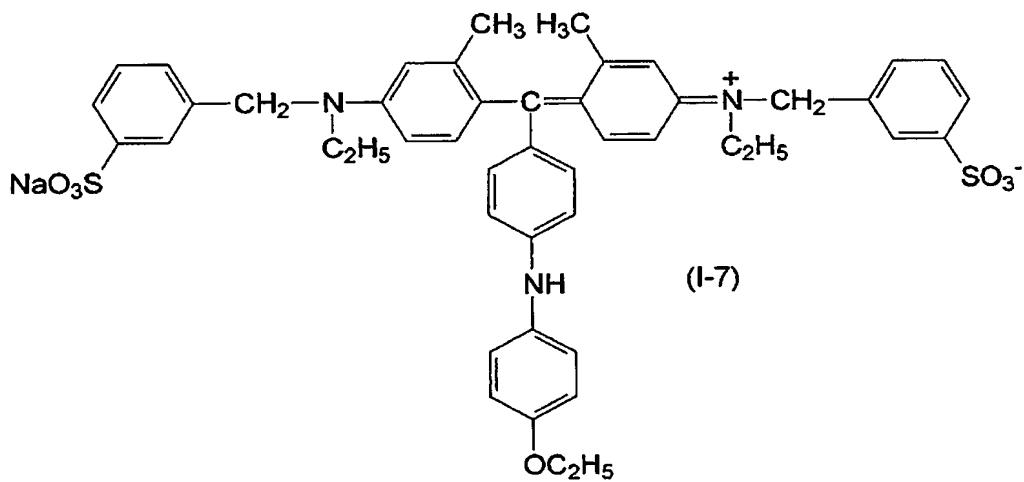
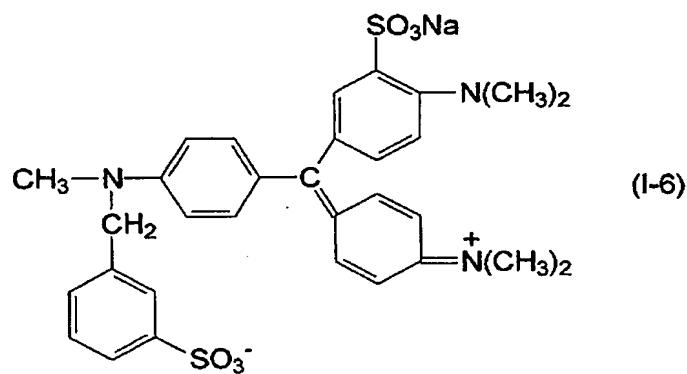
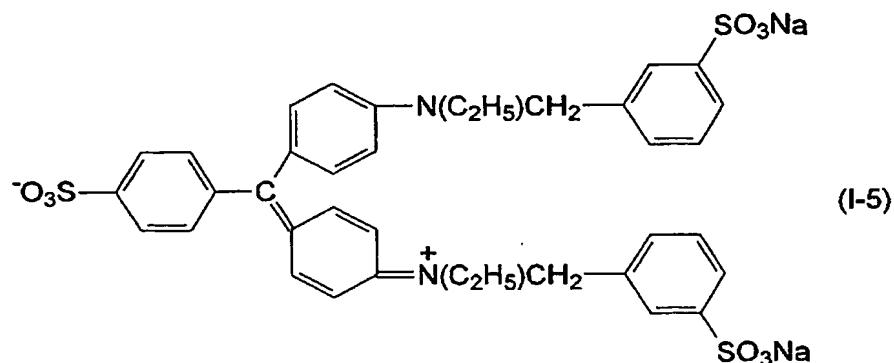
【0018】

【化1】



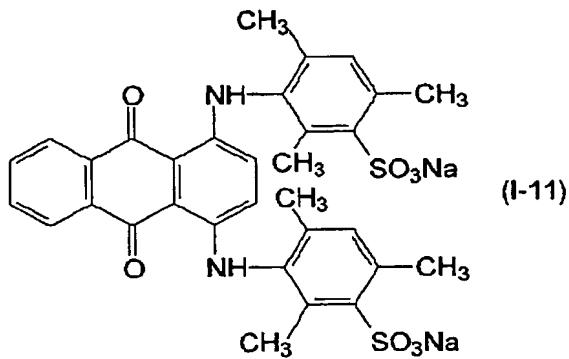
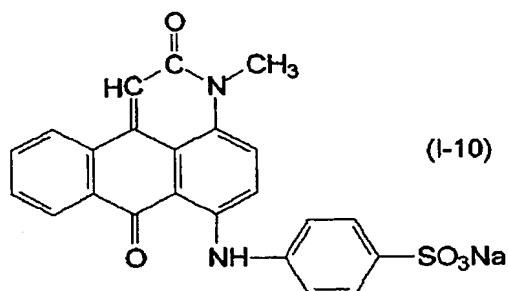
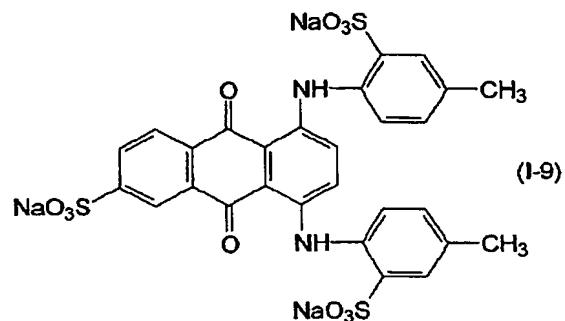
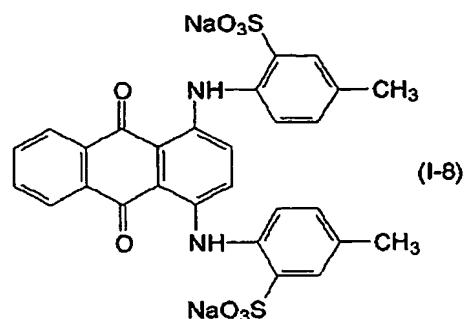
【0019】

【化2】



【0020】

【化3】



【0021】

これらの他に、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料としては、例えば、 Acid Violet 2、 Acid Blue 113、 Acid Black 24、 Direct Red 116、 Direct Violet 41、 Direct Blue 29、 Direct Green 23、 Direct Brown 14、 Acid Blue 103、 Acid Green 22、 Acid Violet 17、 Acid Green 27、 Acid Violet 34、 Spirit Fast Blue G、 Acid

Yellow 65、Acid Yellow 40などが挙げられる。

【0022】

また、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料としては、分子中の炭素数が21以上のものが好ましい。分子中の炭素数が21以上となることによって、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩の分子量が高くなり、オニウム塩の熱安定性が向上し、これに伴ってネガ型感光性組成物からなる塗膜の保存安定性がさらによくなる。また、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩の分子量が高くなり、オニウム塩の熱飛散が抑えられ、ネガ型感光性組成物からなる塗膜のアブレーションがさらに抑制される。

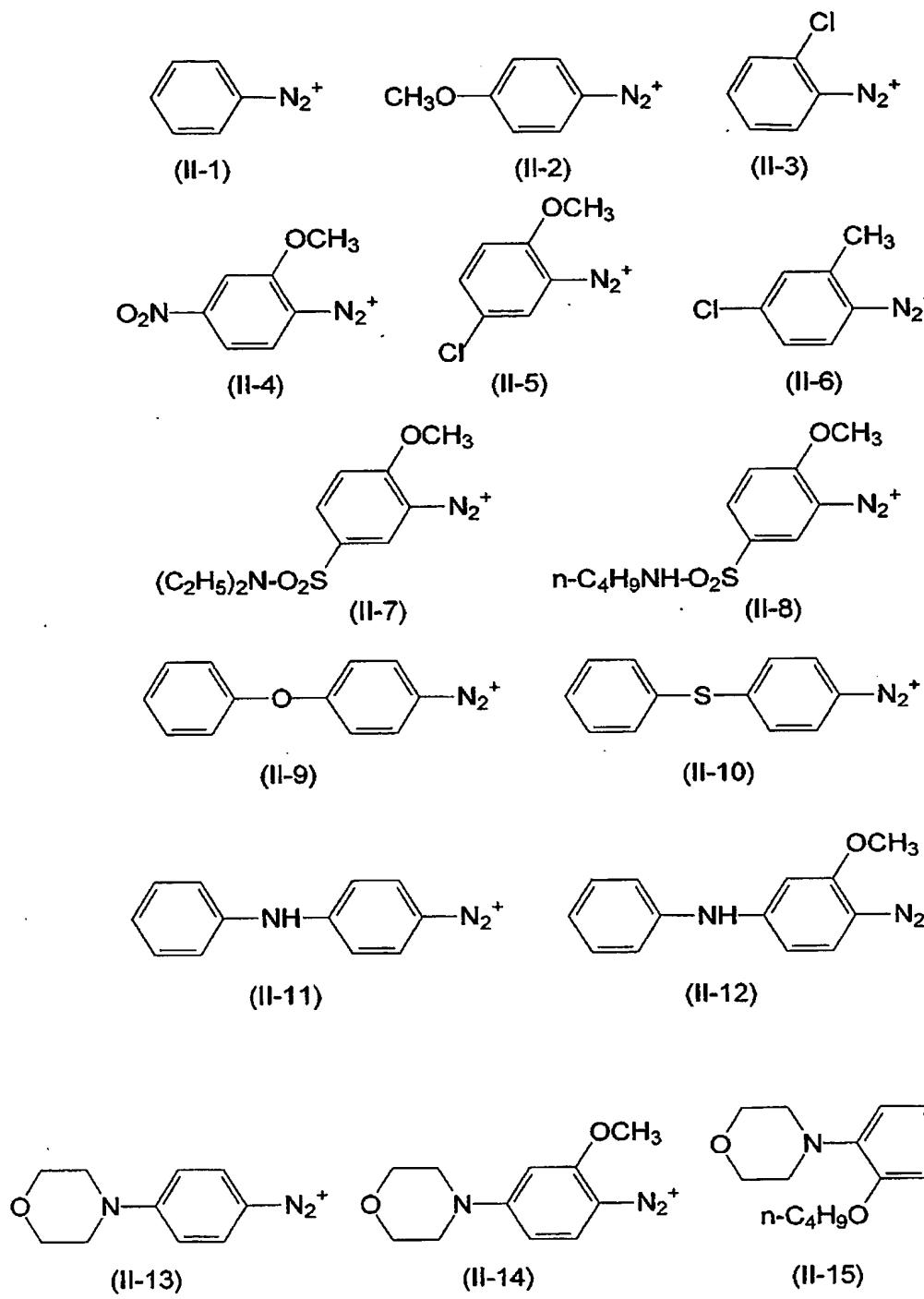
また、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料としては、青または緑系のものが検版性、検視性に優れているため好ましい。

【0023】

分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩におけるカチオンとしては、ジアゾニウムイオン、ヨードニウムイオン、スルホニウムイオンが挙げられる。ジアゾニウムイオンとしては、例えば、下記式 (II-1) ~ (II-23) のものが挙げられ、ヨードニウムイオンとしては、例えば、下記式 (III-1) ~ (III-10) のものが挙げられ、スルホニウムイオンとしては、例えば、下記式 (IV-1) ~ (IV-19) のものが挙げられる。

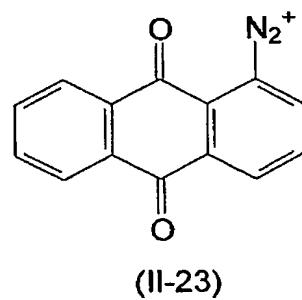
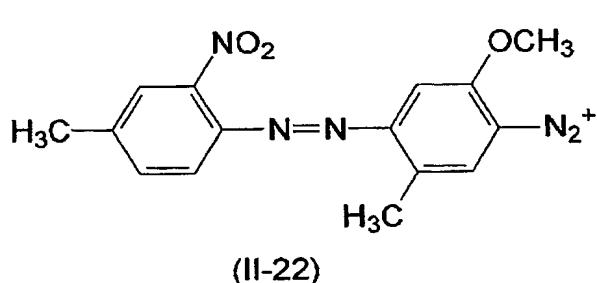
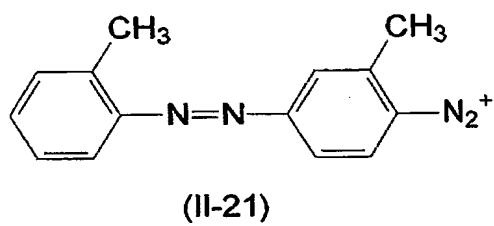
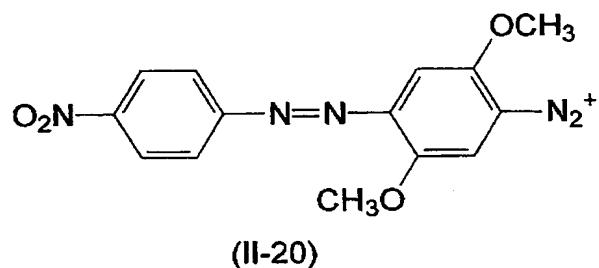
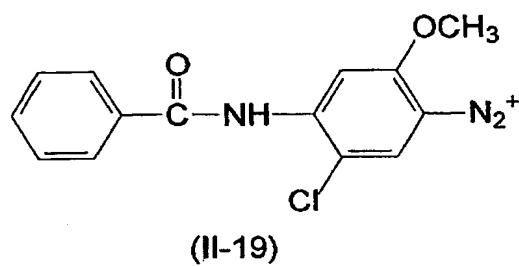
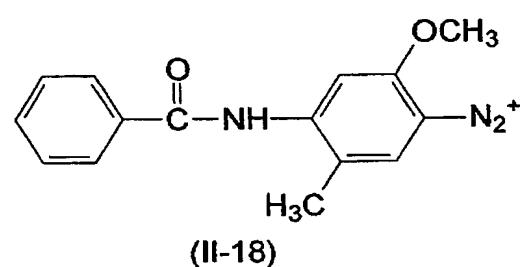
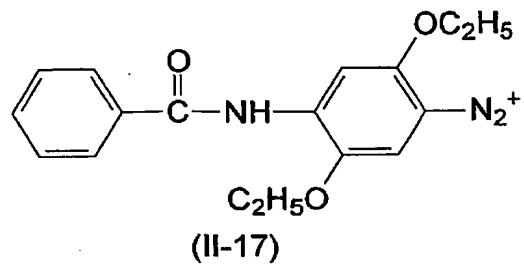
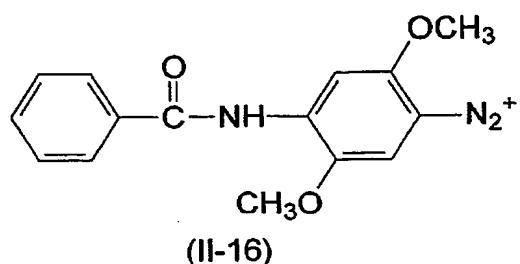
【0024】

【化4】



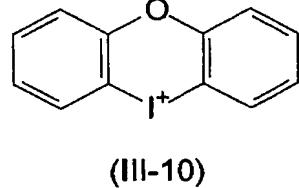
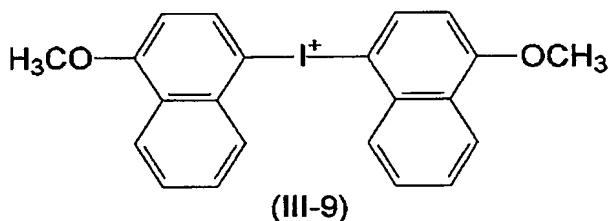
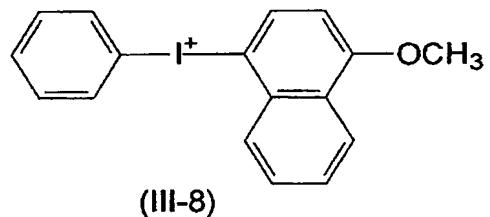
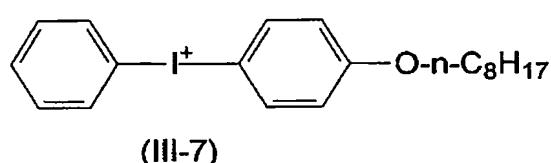
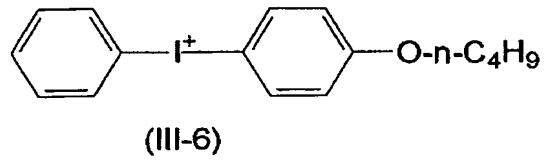
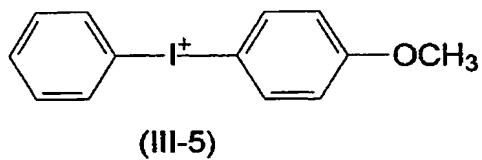
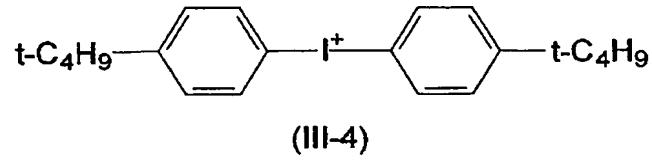
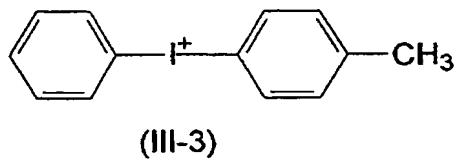
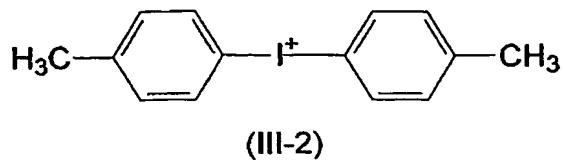
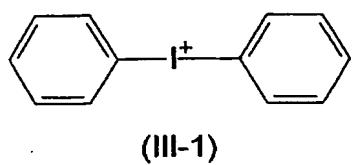
【0025】

【化5】



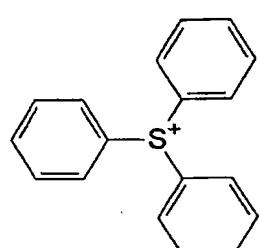
【0026】

【化6】

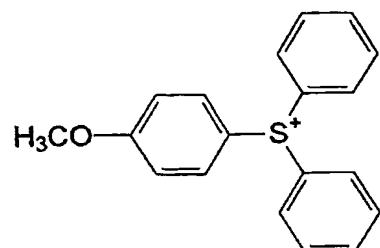


【0027】

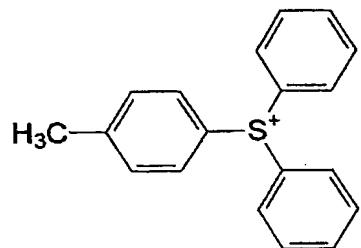
【化7】



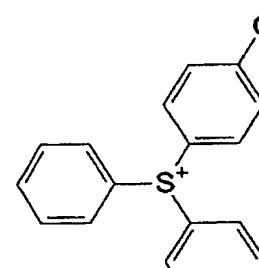
(IV-1)



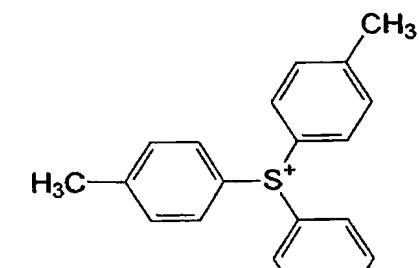
(IV-2)



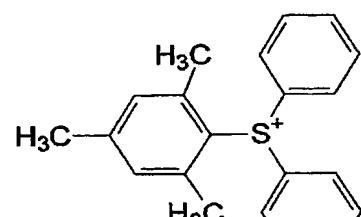
(IV-3)



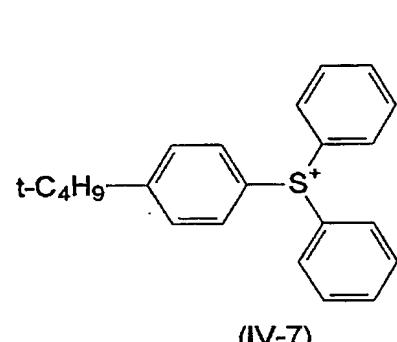
(IV-4)



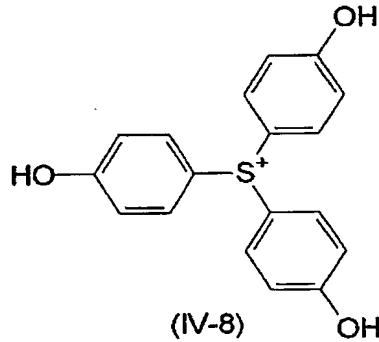
(IV-5)



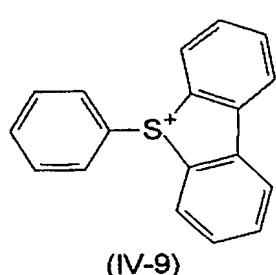
(IV-6)



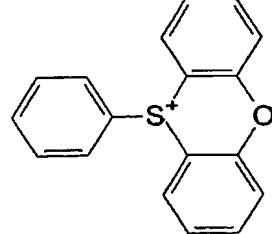
(IV-7)



(IV-8)



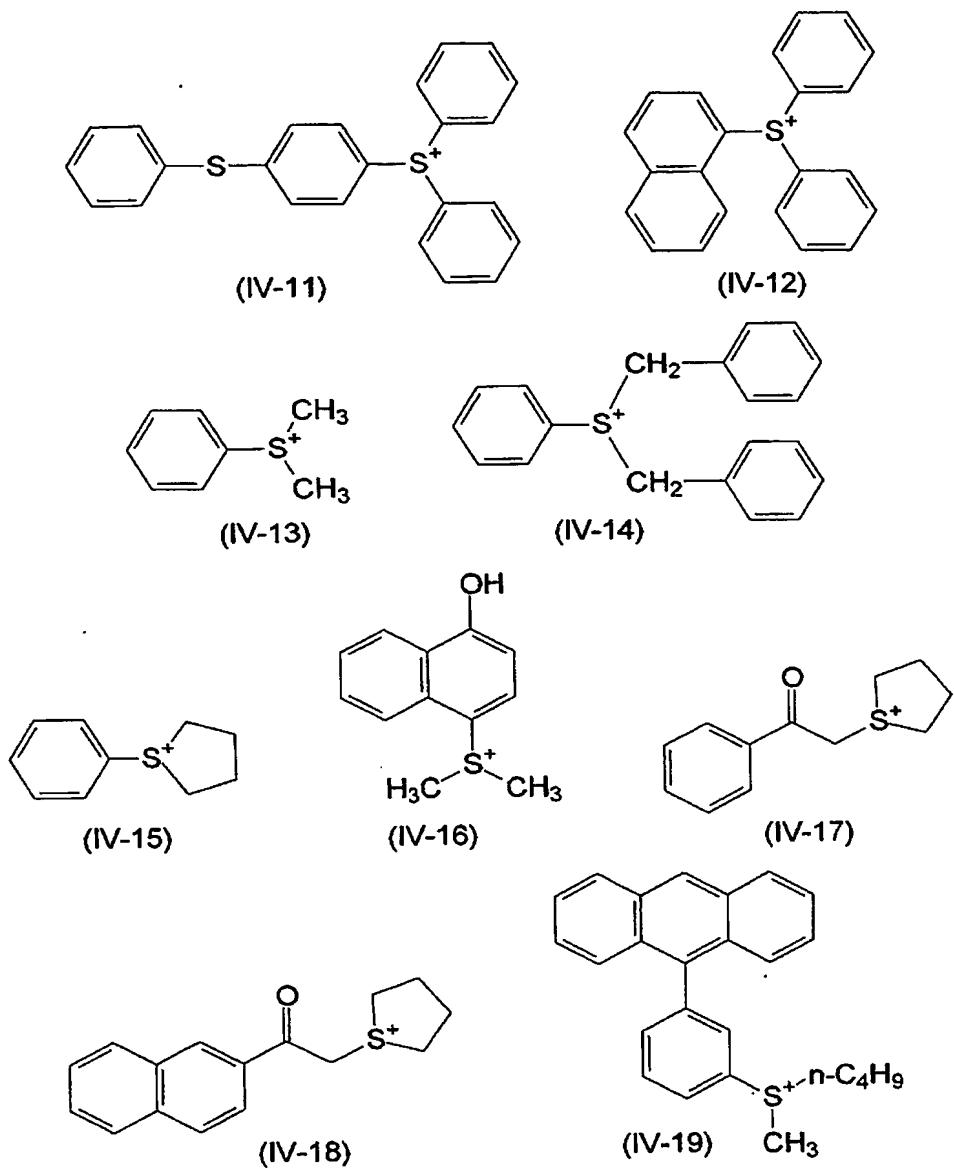
(IV-9)



(IV-10)

【0-028】

【化8】



【0029】

(c) 熱により酸を発生する化合物は、必要に応じて、2種以上を併用してもよい。

また、上記分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩以外の公知の熱により酸を発生する化合物を、本発明の目的を損なわない範囲で併用しても構わない。このような熱により酸を発生する化合物の他の例としては、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩等の

公知のオニウム塩、トリハロアルキル化合物、o-ニトロベンジル型保護機を有する光酸発生剤、ジスルホン化合物等が挙げられる。

トリハロアルキル化合物としては、例えば、トリハロメチル-s-トリアジン系化合物、オキサジアゾール系化合物、トリブロモメチルスルホニル化合物などが挙げられる。

【0030】

(c) 熱により酸を発生する化合物の使用量は、ネガ型感光性組成物の固形分に対して0.01～50質量%の範囲が好ましく、0.1～20質量%の範囲が特に好ましい。(c) 热により酸を発生する化合物の使用量が0.01質量%より少ない場合には、(b) 酸により架橋反応を起こす化合物でアルカリ可溶性樹脂を架橋する、または(b) 酸により架橋反応を起こす化合物同士が架橋するために必要な十分な酸の発生が期待できず、50質量%より多い場合には、非画像部の現像液に対する溶解度が著しく低下する。

【0031】

(d) 光熱変換剤とは、光を吸収して熱を発生する物質である。このような物質としては、例えば、種々の顔料または染料が挙げられる。

本発明で使用される顔料としては、市販の顔料、および、カラーインデックス便覧「最新顔料便覧日本顔料技術協会編、1977年刊」、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)等に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、その他ポリマー結合色素等が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染め付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【0032】

これらの中でも、特に、近赤外から赤外線領域の光を吸収して効率よく熱を発

生し、しかも経済的に優れた物質として、カーボンブラックが好ましく用いられる。また、このようなカーボンブラックとしては、種々の官能基を有する分散性のよいグラフト化カーボンブラックが市販されており、例えば、「カーボンブラック便覧第3版」（カーボンブラック協会編、1995年）の167ページ、「カーボンブラックの特性と最適配合及び利用技術」（技術情報協会、1997年）の111ページ等に記載されているものが挙げられ、いずれも本発明に好適に使用される。

【0033】

これらの顔料は表面処理をせずに用いてもよく、また公知の表面処理を施して用いてもよい。公知の表面処理方法としては、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等の反応性物質を顔料表面に結合させる方法などが挙げられる。これらの表面処理方法については、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）に記載されている。

本発明で使用される顔料の粒径は、0.01～1.5マイクロメートルの範囲にあることが好ましく、0.01～5マイクロメートルの範囲にあることがさらに好ましい。

【0034】

本発明で使用される染料としては、公知慣用のものが使用でき、例えば、「染料便覧」（有機合成化学協会編、昭和45年刊）、「色材工学ハンドブック」（色材協会編、朝倉書店、1989年刊）、「工業用色素の技術と市場」（シーエムシー、1983年刊）、「化学便覧応用化学編」（日本化学会編、丸善書店、1986年刊）に記載されているものが挙げられる。より具体的には、アゾ染料、金属鎖塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチレン染料、シアニン染料、インジゴ染料、キノリン染料、ニトロ系染料、キサンテン系染料、チアジン系染料、アジン染料、オキサジン染料等の染料が挙げられる。これらの染料の中でも、近赤外から赤外領域の光を吸収するものが特に好ましい。

【0035】

近赤外光もしくは赤外光を吸収する染料としては、例えば、シアニン染料、メチン染料、ナフトキノン染料、スクワリリウム色素、アリールベンゾ（チオ）ピリジニウム塩、トリメチルアピリリウム塩、ピリリウム系化合物、ペンタメチルチオピリリウム塩、赤外吸收染料等が挙げられる。

【0036】

(d) 光熱変換剤は、上記の顔料または染料の中から、後述する光源の特定波長を吸収し、熱に変換できる適当な顔料または染料を少なくとも1種を選び、ネガ型感光性組成物に添加することにより使用される。

【0037】

(d) 光熱変換剤として顔料を使用する場合、顔料の使用量は、ネガ型感光性組成物の全固形分に対して、1～70質量%の範囲が好ましく、3～50質量%の範囲が特に好ましい。顔料の使用量が1質量%より少ない場合には、光を吸収して熱を発生しても充分な熱量とはならず、使用量が70質量%より多い場合には、発生する熱量が多すぎる傾向にあるので好ましくない。

【0038】

(d) 光熱変換剤として染料を使用する場合、染料の使用量は、ネガ型感光性組成物の全固形分に対して、0.1～30質量%の範囲が好ましく、0.5～20質量%の範囲が特に好ましい。染料の使用量が0.1質量%より少ない場合には、光を吸収して熱を発生しても充分な熱量とはならず、使用量が30質量%より多い場合には、発生する熱量が実質的に飽和に達して添加の効果が上がらない傾向にあるので好ましくない。

【0039】

本発明のネガ型感光性組成物には、必要に応じて、公知の添加剤、例えば、着色材（染料、顔料）、界面活性剤、可塑剤、安定性向上剤を加えることができる。

好適な染料としては、例えば、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、ビクトリアブルー、メチレンブルー、エチルバイオレット、ローダミンB等の塩基性油溶性染料などが挙げられる。市販品としては、例えば、「ビクトリアピ

ュアブルーB O H」〔保土谷化学工業（株）製〕、「オイルブルー# 603」〔オリエント化学工業（株）製〕、「V P B-N a p s（ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩）」〔保土谷化学工業（株）製〕、「D 11」〔P C A S社製〕等が挙げられる。顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンレッド等が挙げられる。

【0040】

界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤等が挙げられる。

可塑剤としては、例えば、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ（2-クロロエチル）、クエン酸トリブチル等が挙げられる。

さらに、公知の安定性向上剤として、例えば、リン酸、亜リン酸、亜酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、ジピコリン酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等も併用することができる。

これら各種の添加剤の添加量は、その目的によって異なるが、通常、感光性組成物の固形分の0～30質量%の範囲が好ましい。

【0041】

このようなネガ型感光性組成物にあっては、(c)熱により酸を発生する化合物として、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩を用いているので、保存安定性に優れ、露光時のアブレーションを抑制でき、露光時の可視画像性の良好な塗膜を得ることができる。すなわち、オニウムイオンの対イオンである分子中にスルホン酸基を有する酸性染料が比較的高分子量のため、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩の分子量が高くなり、オニウム塩の熱安定性が向上し、これに伴ってネガ型感光性組成物からなる塗膜の保存安定性がよくなる。また、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩の分子量が高くなり、オニウム塩の熱飛散が抑えられ、ネガ型感光性組成物からなる塗膜のアブレーションが抑制される。また、オニウム塩から発生する酸が、対イオンである分子中にスルホン酸基を有する酸性染料と効率よく反応するので、ネガ型

感光性組成物からなる塗膜の露光部分と未露光部分との間に色差が生じやすく、可視画像性が向上する。

【0042】

<ネガ型感光性平版印刷版>

本発明のネガ型感光性平版印刷版は、支持体と、該支持体上に設けられた、上述のネガ型感光性組成物からなる感光層とを有して概略構成される。

ここで、感光層は、光照射により発生した熱を利用することから、感熱性層と称しても構わないが、ここでは便宜上感光層と称する。

【0043】

支持体としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ステンレス、鉄等の金属板；ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリエチレン等のプラスチックフィルム；合成樹脂を溶融塗布あるいは合成樹脂溶液を塗布した紙、プラスチックフィルムに金属層を真空蒸着、ラミネート等の技術により設けた複合材料；その他印刷版の支持体として使用されている材料が挙げられる。これらのうち、特にアルミニウムおよびアルミニウムが被覆された複合支持体の使用が好ましい。

【0044】

アルミニウム支持体の表面は、保水性を高め、感光層との密着性を向上させる目的で表面処理されていることが望ましい。そのような表面処理としては、例えば、ブラシ研磨法、ボール研磨法、電解エッティング、化学的エッティング、液体ホーニング、サンドブラスト等の粗面化処理、およびこれらの組み合わせが挙げられる。これらの中でも、特に電解エッティングの使用を含む粗面化処理が好ましい。

電解エッティングの際に用いられる電解浴としては、酸、アルカリまたはそれらの塩を含む水溶液あるいは有機溶剤を含む水性溶液が用いられる。これらの中でも、特に、塩酸、硝酸、またはそれらの塩を含む電解液が好ましい。

【0045】

さらに、粗面化処理の施されたアルミニウム支持体は、必要に応じて酸またはアルカリの水溶液にてデスマット処理される。このようにして得られたアルミニ

ウム支持体は、陽極酸化処理されることが望ましい。特に、硫酸またはリン酸を含む浴で処理する陽極酸化処理が望ましい。

【0046】

また、必要に応じて、ケイ酸塩処理（ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム）、フッ化ジルコニウム酸カリウム処理、ホスホモリブデート処理、アルキルチタネット処理、ポリアクリル酸処理、ポリビニルスルホン酸処理、ホスホン酸処理、フィチン酸処理、親水性有機高分子化合物と2価の金属との塩による処理、スルホン酸基を有する水溶性重合体の下塗りによる親水化処理、酸性染料による着色処理、シリケート電着等の処理を行うことができる。

【0047】

また、粗面化処理（砂目立て処理）および陽極酸化処理後、封孔処理が施されたアルミニウム支持体も好ましい。封孔処理は、熱水、および無機塩または有機塩を含む熱水溶液へのアルミニウム支持体の浸漬、または水蒸気浴等によって行われる。

【0048】

本発明のネガ型感光性平版印刷版は、ネガ型感光性組成物を有機溶剤に溶解または分散させたものを支持体表面に塗布し、これを乾燥して支持体上に感光層を形成させることによって製造される。

【0049】

ネガ型感光性組成物を溶解または分散させる有機溶剤としては、公知慣用のものがいずれも使用できる。中でも、沸点40℃～200℃、特に60℃～160℃の範囲のものが、乾燥の際における有利さから選択される。

【0050】

有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-またはイソープロピルアルコール、n-またはイソープチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、オクタン、アセチルアセトン等のケトン類；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オ

クタン、ノナン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン等の炭化水素類；エチルアセテート、n-またはイソープロピルアセテート、n-またはイソープチルアセテート、エチルブチルアセテート、ヘキシリアセテート等の酢酸エステル類；メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等のハロゲン化物；

【0051】

イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコール、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等の多価アルコールとその誘導体；ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、乳酸メチル、乳酸エチル等の特殊溶剤などが挙げられる。これらは単独あるいは混合して使用される。そして、塗布するネガ型感光性組成物中の固形分の濃度は、2～50質量%とするのが適当である。

【0052】

ネガ型感光性組成物の塗布方法としては、例えば、ロールコーティング、ディップコーティング、エアナイフコーティング、グラビアコーティング、グラビアオフセットコーティング、ホッパーコーティング、ブレードコーティング、ワイヤドクターコーティング、スプレーコーティング等の方法が用いられる。ネガ型感光性組成物の塗布量は、 10 ml/m^2 ～ 100 ml/m^2 の範囲が好適である。

【0053】

支持体上に塗布されたネガ型感光性組成物の乾燥は、通常、加熱された空気によって行われる。加熱は30℃～200℃、特に、40℃～140℃の範囲が好適である。乾燥の温度は乾燥中一定に保たれる方法だけでなく段階的に上昇させる方法も実施し得る。

また、乾燥風は除湿することによって好ましい結果が得られる場合もある。加熱された空気は、塗布面に対し0.1m/秒～30m/秒、特に0.5m/秒～20m/秒の割合で供給するのが好適である。

感光性組成物の塗布量は、乾燥質量で通常、約0.5～約5g/m²の範囲である。

【0054】

本発明のネガ型感光性平版印刷版は、コンピュータ等からのデジタル画像情報を基に、レーザーを使用して直接版上に画像書き込みができる、いわゆるコンピュータ・トゥ・プレート（C T P）版として使用できる。

【0055】

本発明で用いられるレーザーの光源としては、発振波長が300nmから950nmまでの各種半導体レーザー、炭酸ガスレーザー（発振波長；10.6nm）、YAGレーザー（発振波長；532nm・1064nm）、エキシマレーザー（発振波長；193nm・308nm・351nm）、アルゴンレーザー（発振波長；488nm）等が挙げられる。いずれのレーザーも、光源の特定波長を吸収し、熱に変換できうる適当な顔料または染料を前述した中から選び、ネガ型感光性組成物に添加することにより使用できる。

【0056】

本発明においては、ネガ型感光性平版印刷版を明室で取り扱うことができるところから、近赤外から赤外領域に最大強度を有する高出力レーザーが最も好ましく用いられる。このような近赤外から赤外領域に最大強度を有する高出力レーザーとしては、760nm～3000nmの近赤外から赤外領域に最大強度を有する各種レーザー、例えば、半導体レーザー、YAGレーザー等が挙げられる。

【0057】

本発明のネガ型感光性平版印刷版は、感光層にレーザー光を用いて画像を書き

込んだ後、これを現像処理して非画像部が湿式法により除去されることによって、画線部が形成された平版印刷版となる。現像処理に使用される現像液としては、アルカリ性水溶液（塩基性の水溶液）などが挙げられる。

【0058】

現像液に用いられるアルカリ剤としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第二又は第三リン酸のナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩、メタケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の無機のアルカリ化合物；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン等の有機のアルカリ化合物が挙げられる。

【0059】

現像液中のアルカリ剤の含有量は、0.005～10質量%の範囲が好ましく、0.05～5質量%の範囲が特に好ましい。現像液中のアルカリ剤の含有量が0.005質量%より少ない場合、現像が不良となる傾向にあり、また、10質量%より多い場合、現像時に画像部を浸食する等の悪影響を及ぼす傾向にあるので好ましくない。

【0060】

現像液には有機溶剤を添加することもできる。現像液に添加することができる有機溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノブチルアセテート、乳酸ブチル、レブリン酸ブチル、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、メチルフェニルカルビトール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール、キシレン、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロロベンゼン、などが挙げられる。

現像液に有機溶媒を添加する場合の有機溶媒の添加量は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下が特に好ましい。

【0061】

さらにまた、上記現像液中には必要に応じて、亜硫酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸マグネシウム等の水溶性亜硫酸塩；アルカリ可溶性ピラゾロン化合物、アルカリ可溶性チオール化合物、メチルレゾルシン等のヒドロキシ芳香族化合物；ポリリン酸塩、アミノポリカルボン酸類等の硬水軟化剤；イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、n-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、N-メチル-N-ペントデシルアミノ酢酸ナトリウム、ラウリルサルフェートナトリウム塩等のアニオン性界面活性剤やノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等の各種界面活性剤や各種消泡剤を用いることができる。

【0062】

現像液としては、実用上は、市販されているネガ型P S版用またはポジ型P S版用の現像液を用いることができる。具体的には、市販されている濃縮型のネガ型P S版用、あるいはポジ型P S版用の現像液を1～1000倍に希釀したものと、本発明における現像液として使用することができる。

【0063】

現像液の温度は、15～40℃の範囲が好ましく、浸漬時間は1秒～2分の範囲が好ましい。必要に応じて、現像中に軽く表面を擦ることもできる。

現像を終えた平版印刷版は、水洗および/または水系の不感脂化剤による処理が施される。水系の不感脂化剤としては、例えば、アラビアゴム、デキストリン、カルボキシメチルセルロースの如き水溶性天然高分子；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸の如き水溶性合成高分子、などの水溶液が挙げられる。必要に応じて、これらの水系の不感脂化剤に、酸や界面活性剤等が加えられる。不感脂化剤による処理が施された後、平版印刷版は乾燥され、印刷版として印刷に使用される。

【0064】

このようなネガ型感光性平版印刷版にあっては、感光層中に含まれる(c)熱

により酸を発生する化合物として、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩を用いているので、保存安定性に優れ、露光時のアブレーションが抑制され、露光時の可視画像性が良好となる。すなわち、オニウムイオンの対イオンである分子中にスルホン酸基を有する酸性染料が比較的高分子量のため、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩の分子量が高くなり、オニウム塩の熱安定性が向上し、これに伴ってネガ型感光性平版印刷版の保存安定性がよくなる。また、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩の分子量が高くなり、オニウム塩の熱飛散が抑えられ、ネガ型感光性平版印刷版のアブレーションが抑制される。また、オニウム塩から発生する酸が、対イオンである分子中にスルホン酸基を有する酸性染料と効率よく反応するので、感光層の露光部分と未露光部分との間に色差が生じやすく、ネガ型感光性平版印刷版の可視画像性が向上する。

【0065】

なお、本発明のネガ型感光性組成物は、平版印刷版以外にも、フォトレジスト等の様々な用途に使用することができる。

【0066】

【実施例】

以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。

【0067】

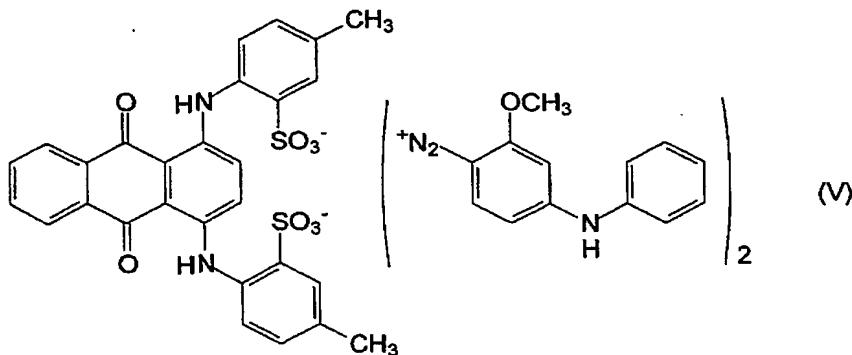
分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩は、以下のようにして合成した。

[3-メトキシ-4-ジアゾージフェニルアミン Acid Green 25 塩の合成]

ジアゾニウム塩である 3M4DSS (富士色素 (株) 製) 14.7 g を水 300 g に溶かした溶液と、 Acid Green 25 (Aldrich 社製) 16.7 g を水 200 g に溶かした溶液とを混ぜ合わせた後、室温で 24 時間攪拌した。析出した緑色沈澱を濾過し、水洗、乾燥して下記式 (V) に示す 3-メトキシ-4-ジアゾージフェニルアミン Acid Green 25 塩を得た。

【0068】

【化9】



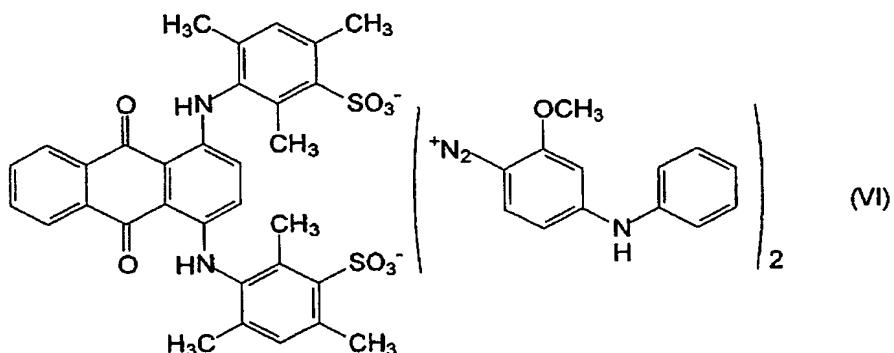
【0069】

[3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン Acid Blue 80 塩の合成]

ジアゾニウム塩である 3M4DSS (富士色素 (株) 製) 14.7 g を水 300 g に溶かした溶液と、 Acid Blue 80 (Aldrich 社製) 22.1 g を水 200 g に溶かした溶液とを混ぜ合わせた後、室温で 24 時間攪拌した。析出した緑色沈殿を濾過し、水洗、乾燥して下記式 (VI) に示す 3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン Acid Blue 80 塩を得た。

【0070】

【化10】



【0071】

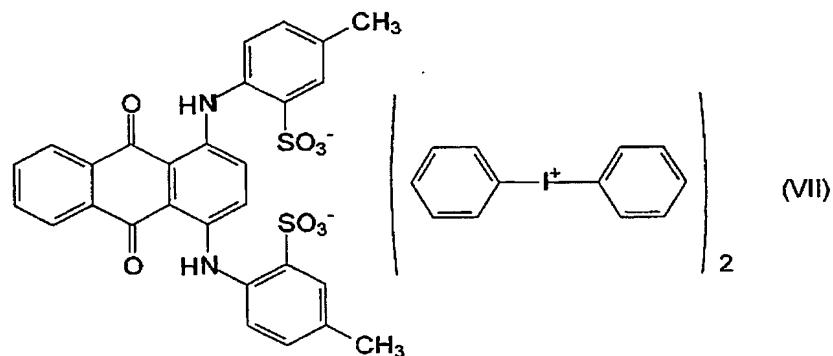
[ジフェニルヨードニウム Acid Green 25 塩の合成]

ジフェニルヨードニウムクロライド (Aldrich 社製) 10.2 g を水 3

00 g およびメタノール 300 g からなる混合溶媒に溶かした溶液と、 Acid Green 25 (Aldrich 社製) 11.6 g を水 200 g に溶かした溶液とを混ぜ合わせた後、室温で 24 時間攪拌した。メタノールを減圧除去後、析出した緑色沈澱を濾過し、水洗、乾燥して下記式(VII) に示すジフェニルヨードニウム Acid Green 25 塩を得た。

【0072】

【化11】



【0073】

【実施例 1】

表1の配合表に示すように、(a) アルカリ可溶性樹脂として、m-クレゾールノボラック樹脂（イーストマンコダックカンパニー製、N-13P）5.0 g、(b) 酸により架橋する化合物として、レゾール樹脂（ビスフェノールAタイプ、大日本インキ化学工業（株）製、フェノライトZF-7234）3.5 g、(c) 熱により酸を発生する化合物として、3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン-Acid Green 25 塩 0.6 g、(d) 光熱変換剤として、下記式(VIII)のシアニン染料A 0.6 g および下記式(IX)のシアニン染料B 0.2 g、および界面活性剤として、DC190 (10%溶液、イーストマンコダックカンパニー製) 0.6 g を、メチルセロソルブ45.0 g およびメチルエチルケトン 45.0 g からなる溶剤に溶かし、ネガ型感光性組成物の塗布液を調製した。

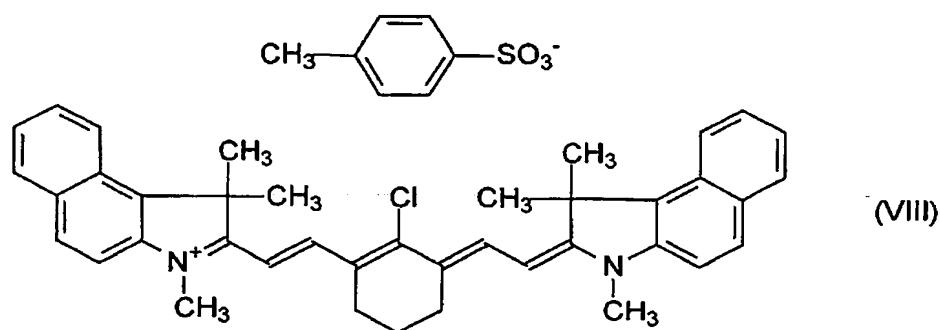
【0074】

【表1】

ネガ型感光性組成物の塗布液 単位:g	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
メチルセロソルブ	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
メチルエチルケトン	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
レゾール樹脂(ビスフェノールAタイプ)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
m-クレゾールノボラック樹脂	5.0	5.0	5.0	5.0	3.5	3.5
3-メトキシ-4-ジアゾ-ジフェニルアミン p-トルエンスルホン酸塩				0.6	0.6	
ジフェニルヨードニウム p-トルエンス ルホン酸塩						0.6
3-メトキシ-4-ジアゾ-ジフェニルアミン Acid Green 25塩	0.6					
3-メトキシ-4-ジアゾ-ジフェニルアミン Acid Blue 80塩		0.6				
ジフェニルヨードニウム Acid Green 25塩			0.6			
シアニン染料A	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
シアニン染料B	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
D11				0.1		0.1
Acid Green 25					0.1	
DC190(10%溶液)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

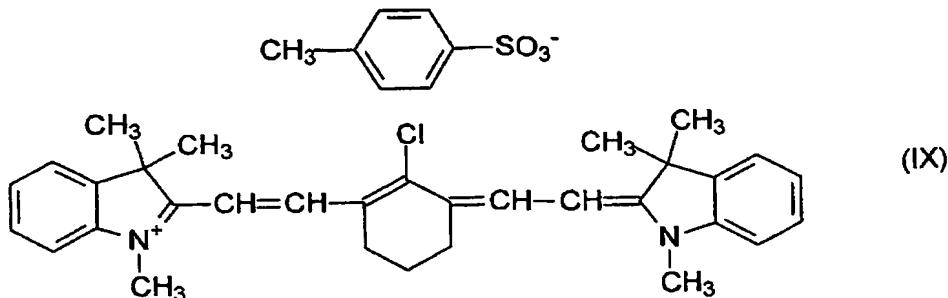
【0075】

【化12】



【0076】

【化13】



【0077】

厚さ0.24mmのアルミニウム板を水酸化ナトリウム水溶液にて脱脂し、これを20%塩酸浴中で、电解研磨処理して中心線平均粗さ(Ra)0.5μmの砂目板を得た。ついで、この砂目板を、20%硫酸浴中、電流密度2A/dm²で陽極酸化処理して、2.7g/m²の酸化皮膜を形成した後、水洗乾燥し、アルミニウム支持体を得た。上記のネガ型感光性組成物の塗布液をアルミニウム支持体上にロールコーティングで塗布し、100℃で2分間乾燥してネガ型感光性平版印刷版を得た。この時の、乾燥塗膜量は1.5g/m²であった。

【0078】

(アブレーション量)

得られた感光性平版印刷版(サイズ：300mm×500mm)10枚に対し、近赤外線半導体レーザーを搭載した露光機(Trendsetter、Creo社製、波長830nm、レーザーパワー8W、回転数140rpm)にて全面レーザー露光を行い、その後のフィルターを回収して汚れの度合いを評価した。アブレーション量の評価結果を表2に示す。ここで、評価基準は、Aがアブレーションの程度が小さく、Cがアブレーションの程度が大きい。

【0079】

(可視画像性)

得られた感光性平版印刷版に対し、近赤外線半導体レーザーを搭載した露光機(Trendsetter、Creo社製、波長830nm、レーザーパワー8W、回転数140rpm)にてレーザー露光を行い、未露光部分の光学濃度(a

) と露光部分の光学濃度 (b) を、光学濃度計 R D - 917 (マクベス社製) を用いて測定し、 $\Delta O D = (b) - (a)$ として色差を算出した。結果を表 3 に示す。

【0080】

(保存安定性)

得られた直後の感光性平版印刷版を用い、近赤外線半導体レーザーを搭載した露光機 (Trendsetter、Creo社製、波長 830 nm、レーザーパワー 8 W、回転数 140 rpm) にて画像露光を行った。ついで、ウインスコンシンオーブン (搬送速度 2.5 feet/min) を用い、所定のプレヒート温度にて 1 分間プレヒートを行い、自動現像機 (PK-910、コダックポリクロームグラフィックス (株) 製) および現像液 (PDR (コダックポリクロームグラフィックス (株) 製) を水で 5 倍に希釈した希釈溶液) を用いて 30 °C で 25 秒間、現像処理を行った。

プレヒート温度の設定を徐々に上げながら、上記と同じ操作を現像不良が起ころまで行い、現像不良が起こった時のプレヒート温度を「フォグ温度」として記録した。

ついで、50 °C の条件下で 2 日間保存した感光性平版印刷版、および 50 °C の条件下で 4 日間保存した感光性平版印刷版のそれぞれについて、上記と同様にしてフォグ温度を求め、得られた直後の感光性平版印刷版のフォグ温度に対する変化 (降下) を表 4 に示した。

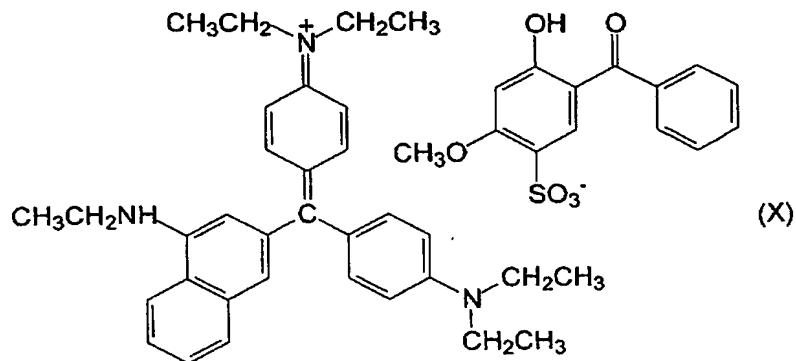
【0081】

[実施例 2～6、比較例 1～2]

塗布液の配合を表 1 のように変更した以外は、実施例 1 と同様にしてネガ型感光性平版印刷版を作製し、評価を行った。評価結果を表 2～4 に示す。ここで、塩基性染料である D 11 は、下記式 (X) に示す構造を有するものである。

【0082】

【化14】



【0083】

【表2】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
アブレー ション量	A	A	A	B	B	B

【0084】

【表3】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
ΔOD	0.12	0.10	0.03	0.05	0.05	0.01

【0085】

【表4】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
50°C2日 加熱	1°F	1°F	1°F	1°F	1°F	1°F
50°C4日 加熱	2°F	2°F	2°F	4°F	4°F	4°F

【0086】

表2～4の結果から明らかなように、(c)熱により酸を発生する化合物として、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩を用いた実施例1～3では、アブレーション量が少なく、露光部と未露光部との間の色差が小さく、可視画像性が良好であり、高温保管後におけるフォグ温度の低下が少なく、保存安定性に優れていることがわかる。

【0087】

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明のネガ型感光性組成物は、(a)アルカリ可溶性樹脂、(b)酸により架橋反応を起こす化合物、(c)熱により酸を発生する化合物、および(d)光熱変換剤を含有し、前記(c)熱により酸を発生する化合物が、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩であるので、保存安定性に優れ、露光時のアブレーションを抑制でき、露光時の可視画像性の良好な塗膜を得ることができる。

また、前記分子中にスルホン酸基を有する酸性染料が、分子中の炭素数が21以上のものであれば、得られる塗膜の保存安定性がさらに向上し、露光時のアブレーションがさらに抑制される。

【0088】

また、本発明のネガ型感光性平版印刷版は、支持体表面に、本発明のネガ型感光性組成物からなる感光層が設けられているものであるので、コンピュータ等のデジタル信号からレーザーを用いて直接製版でき、保存安定性に優れ、露光時のアブレーションが抑制され、露光時の可視画像性が良好である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保存安定性に優れ、露光時のアブレーションを抑制でき、露光時の可視画像性の良好な塗膜を得ることができるネガ型感光性組成物、およびコンピュータ等のデジタル信号からレーザーを用いて直接製版でき、保存安定性に優れ、露光時のアブレーションを抑制でき、露光時の可視画像性の良好なネガ型感光性平版印刷版を提供する。

【解決手段】 (a) アルカリ可溶性樹脂、(b) 酸により架橋反応を起こす化合物、(c) 熱により酸を発生する化合物、および(d) 光熱変換剤を含有し、前記(c) 熱により酸を発生する化合物が、分子中にスルホン酸基を有する酸性染料のオニウム塩であるネガ型感光性組成物；および、支持体表面に、本発明のネガ型感光性組成物からなる感光層が設けられているネガ型感光性平版印刷版。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-236009
受付番号	50201206859
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年 8月14日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	399053623
【住所又は居所】	東京都中央区銀座3-15-10
【氏名又は名称】	コダックポリクロームグラフィックス株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

次頁有

認定・付加情報 (続き)

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 OR ビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 OR ビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 村山 靖彦

次頁無

出証特2003-3076970

特願2002-236009

出願人履歴情報

識別番号

[399053623]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所
氏 名

1999年 9月 2日

新規登録

東京都中央区銀座 3-15-10

コダックポリクロームグラフィックス株式会社